

日本国特許庁 25.09.97

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

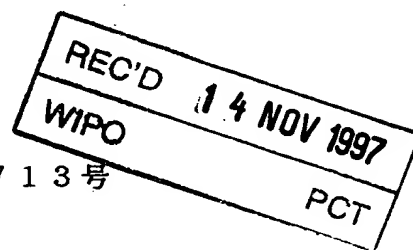
出願年月日  
Date of Application:

1996年 8月29日

出願番号  
Application Number:

平成 8年特許願第228713号

出願人  
Applicant(s):

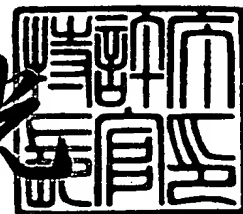
日鉄鉱業株式会社  
中塚 勝人

PRIORITY DOCUMENT

1997年10月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

荒井寿光



出証番号 出証特平09-3088810

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-24828

【提出日】 平成 8年 8月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明の名称】 被覆粉体固結物およびその製造方法

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 東京都西多摩郡日の出町平井字欠下2番1号 日鉄鉱業株式会社内

【氏名】 新子 貴史

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区茂庭台四丁目3番5の1403号

【氏名】 中塚 勝人

【特許出願人】

【識別番号】 000227250

【氏名又は名称】 日鉄鉱業株式会社

【代表者】 ▲吉▼田 純

【特許出願人】

【識別番号】 594166535

【氏名又は名称】 中塚 勝人

【代理人】

【識別番号】 100073874

【弁理士】

【氏名又は名称】 萩野 平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100081075

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐々木 清隆

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100066429

【弁理士】

【氏名又は名称】 深沢 敏男

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100093573

【弁理士】

【氏名又は名称】 添田 全一

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008763

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9300907

【包括委任状番号】 9604902

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 被覆粉体固結物およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉体の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの被覆膜を有する粉体を、被覆膜で相互に固着することにより、あるいは接着剤により相互に固着することにより、前記被覆膜を有する粉体を相互に固結せしめてなることを特徴とする被覆粉体固結物。

【請求項2】 前記粉体の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの被覆膜を有する粉体が、ガラス、金属あるいは金属酸化物からなり、前記被覆膜が金属膜あるいは金属酸化物膜であることを特徴とする請求項1記載の被覆粉体固結物。

【請求項3】 粉体の表面に、1層当たり均一な $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚みを有する、少なくとも相隣なる被覆は異なる種類の被覆膜を複数層有する粉体を、最外層被覆膜で相互に接着することにより、あるいは接着剤により相互に固着することにより、前記複数層の被覆膜を有する粉体を相互に固結せしめてなることを特徴とする被覆粉体固結物。

【請求項4】 前記粉体の表面に、1層当たり均一な $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚みを有する、少なくとも相隣なる被覆は異なる種類の被覆膜を複数層有する粉体が、ガラス、金属あるいは金属酸化物からなり、前記被覆膜が金属膜あるいは金属酸化物膜であることを特徴とする請求項3記載の被覆粉体固結物。

【請求項5】 前記粉体が磁性材料からなることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の被覆粉体固結物。

【請求項6】 前記被覆膜の少なくとも1層が誘電材料からなることを特徴とする請求項5記載の被覆粉体固結物。

【請求項7】 粉体の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの被覆膜を有する粉体、又は1層当たり均一な $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚みを有する、少なくとも相隣なる被覆は異なる種類の被覆膜を複数層有する粉体を、被覆膜で相互に固着することにより、前記被覆膜を有する粉体を相互に固結せしめてなることを特徴とする被覆粉体固結物の製造方法。

【請求項8】 粉体の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの被覆膜を有する粉体を、又は1層当たり均一な $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚みを有する、少なくとも相隣なる被覆は異なる種類の被覆膜を複数層有する粉体を、接着剤により相互に固着することにより、前記被覆膜を有する粉体を相互に固結せしめてなることを特徴とする被覆粉体固結物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、粉体の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの被覆膜を有する粉体、あるいは同様な被覆膜を複数層有する粉体を固結してなる被覆粉体固結物およびその固結物を製造する方法に関し、磁気ヘッド、磁気記録材料などの磁気材料、電気部品、ガラス・セラミックス材料など、特に非線形材料の製品およびそれらの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

粉体の表面を他の物質の膜で被覆することにより、その粉体の性質を改善したり、その性質に多様性を与えることが知られ、従来そのための方法として種々の手段が提案されている。

粉体の中、金属粉体などは種々の用途がある関係で多く使用されているが、金属粉体又は金属酸化物粉体の表面に金属の被覆膜を形成する方法については、例えば特開平3-271376号公報に、金属コバルト、金属ニッケル、金属鉄などの金属、あるいはフェライト、酸化クロムなどの金属酸化物の粉体の表面に湿式で水溶性コバルト塩を還元して金属コバルトの被覆膜を形成する方法が提示されている。しかしながら、従来金属あるいは金属酸化物からなる粉体表面に、異種の金属酸化物を厚く均一にコーティングすることは工業的には不可能であった。

【0003】

先に、本発明者は、金属粉体又は金属酸化物粉体を金属アルコキシド溶液中に分散し、該金属アルコキシドを加水分解するとにより、金属酸化物の皮膜を形成

する方法を発明し、特許出願した（特開平6-228604号公報）。

また、本発明者は、フェライトや酸化クロムなどの磁性体粉末の表面に金属酸化物の被覆膜を形成し、その上に金属コバルトや金属銀の被覆膜を形成して、十分に白色の磁性粉体を得ること、および金属銀や金属銅のような熱伝導性の良い金属粉体に金属酸化物膜を設けることにより熱伝導性の良い絶縁性粉体を得る等、金属粉体又は金属酸化物粉体の表面に金属膜と金属酸化物膜を交互に複数層設けることにより、機能性の高い粉体を開発し特許出願した（特開平7-90310号公報）。また、同様に金属又は金属化合物粉体の表面に金属酸化物の多層膜を形成させるが、金属酸化物膜を多層被覆した粉体を熱処理して、より緻密で安定した金属酸化物多層膜を有する粉体を製造することに関する特許を出願した（特願平7-80832号）。

#### 【0004】

前記したように、本発明者は金属粉体又は金属化合物粉体の表面に金属又は金属酸化物の皮膜を形成して、核になる金属又は金属化合物粉体が備えている性質の他に別の性質を付与して機能性の高い金属又は金属化合物粉体を開発することに努めてきた。

しかしながら、さらに機能性の高い金属又は金属化合物粉体を安価に提供すること、および金属又は金属化合物粉体以外の材質の粉体、例えば有機性粉体等にも広く適用できる、有機性粉体等の上に金属膜や金属酸化物膜を複数層設けることができる技術を提供することが望まれる。

#### 【0005】

また、一方、磁気ヘッド、磁気記録材料などの磁気材料、バウンダリレイヤ型のコンデンサなどの電気部品、および高強靱ガラス材料、偏向フィルタなどのガラス・セラミックス材料など、特に非線形材料の製品は、粉体や薄板状物などを使用し、粉体を固結して成形する方法や薄板状物を積層して固結して成形する方法によって製造されているものが多い。

これらの製品を製造する方法においては、原料粉体に不純物を添加し、固結のための熱処理により原料粉体と（媒体など）固結材料との境界面に添加した不純物を析出させることにより固結材料に非線形特性を発現させるとか、その析出物

を粉体相互の固結のための媒体とするなどが行われていた。このような例の一つとしては、金属導体からなる電極の間に、チタン酸バリウムのような高誘電体の粉末を固結して挿入する際に、高誘電体の粉末から絶縁性の不純物を析出させて絶縁性能を向上させ、コンデンサとするバリスタ粒界コンデンサなどが挙げられる。

## 【0006】

また、ガラス材料や光学材料では、例えば $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラスでは、成形に際し $TiO_2$ を添加して溶融ガラス中に分散し、この $TiO_2$ を核として結晶化させ、高強靱ガラス材料とすることができる。また、光学ガラス中に銀をコロイド状に分散させ、これを核にガラスを結晶化させ非線形光学材料とすることなどである。

薄板状物を積層して固結して成形する製品の例としては、例えばパーマロイ合金の薄板を積層し、接着剤で薄板を固結して記録や再生用の磁気ヘッドとする場合が挙げられる。この他、磁気材料にはオーディオやコンピュータ用テープのデジタルヘッドには、多結晶フェライトを絶縁物で固結したものが使用され、また高保磁力テープに対してはセンダスト合金が用いられている。

前記磁気材料などにおいて、磁気ヘッドや磁気コアを製造する場合に、磁気特性を向上させるため、最大のエネルギー積を得られるように定めた粒子径の磁性材料を固結するのに、粒子径を変えずに固結することは困難で、磁性材料の結晶の成長によって粒子径が大きくなることは避けられない。

また例えば、前記高強靱ガラス材料の製造に際して、粘度の高い溶融ガラスの中に添加物を添加して、均質に分散することは殆ど不可能である。

## 【0007】

以上説明したように、例えば非線形の特性を発揮する製品のような、特徴のある高付加価値製品を製造するに際しては、核となる薄板、針状粉体を等間隔にかつ一定方向に配列し、その状態を保って固結する技術、さらには配列した粒子を、その粒子の間に介在する皮膜により接着する技術、あるいは高粘性の流体中に粒子を均一に混合・分散する技術など高度な技術が要求され、従来公知の技術のみでは製造が困難であることが多い。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、このような問題を解決して、特徴のある高付加価値製品を安定にかつ安価に製造できる技術を提供することにある。

具体的には、例えば磁気ヘッドの磁気特性を向上させるために、最大のエネルギー積が得られるような粒子径の磁性を有する粒子を、結晶成長させることなく均一に固結する技術や、また例えば、BLコンデンサーの構成に似た大容量のコンデンサーを、導体を核粒子とし、その周りに一定厚みの高誘電体層を形成し、その上に導体層を形成する構成で、より一定した品質水準の大容量のコンデンサーを製造する技術などを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記の課題は、前記の被覆膜を有する粉体の技術を用いることにより達成できるのではないかという点に着目して研究を進めることにより、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は下記的手段によりその課題を解決することができた。

(1) 粉体の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの被覆膜を有する粉体を、被覆膜で相互に固着することにより、あるいは接着剤により相互に固着することにより、前記被覆膜を有する粉体を相互に固結せしめてなることを特徴とする被覆粉体固結物。

(2) 前記粉体の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの被覆膜を有する粉体が、ガラス、金属あるいは金属酸化物からなり、前記被覆膜が金属膜あるいは金属酸化物膜であることを特徴とする前記(1)項記載の被覆粉体固結物。

【0010】

(3) 粉体の表面に、1層当たり均一な $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚みを有する、少なくとも相隣なる被覆は異なる種類の被覆膜を複数層有する粉体を、最外層被覆膜で相互に接着することにより、あるいは接着剤により相互に固着することにより、前記複数層の被覆膜を有する粉体を相互に固結せしめてなることを特徴とする被覆粉体固結物。



(4) 前記粉体の表面に、1層当たり均一な $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚みを有する、少なくとも相隣なる被覆は異なる種類の被覆膜を複数層有する粉体が、ガラス、金属あるいは金属酸化物からなり、前記被覆膜が金属膜あるいは金属酸化物膜であることを特徴とする前記(3)項記載の被覆粉体固結物。

(5) 前記粉体が磁性材料からなることを特徴とする前記(1)～(4)項のいずれか1項記載の被覆粉体固結物。

【0011】

(6) 前記被覆膜の少なくとも1層が誘電材料からなることを特徴とする前記(5)項記載の被覆粉体固結物。

(7) 粉体の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの被覆膜を有する粉体、又は1層当たり均一な $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚みを有する、少なくとも相隣なる被覆は異なる種類の被覆膜を複数層有する粉体を、被覆膜で相互に固着することにより、前記被覆膜を有する粉体を相互に固結せしめてなることを特徴とする被覆粉体固結物の製造方法。

(8) 粉体の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの被覆膜を有する粉体を、又は1層当たり均一な $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚みを有する、少なくとも相隣なる被覆は異なる種類の被覆膜を複数層有する粉体を、接着剤により相互に固着することにより、前記被覆膜を有する粉体を相互に固結せしめてなることを特徴とする被覆粉体固結物の製造方法。

【0012】

本発明の被覆粉体固結物の粉体の核となるものとしては、その材質、粒径および形状は特に限定されず、材質としては有機性物質、無機性物質のいずれでも良く、粒径もその平均粒径で表して $6 \text{mm}$ 以下であれば特に限定されず、さらに形状も球形、楕円形その他星形で表されるような形のもの、あるいは場合によっては多孔性の粉体であっても良い。

本発明に好ましく使用される粉体としては、材質としては有機高分子化合物、シリコン樹脂、ガラス、金属、金属酸化物であることが好ましく、特にガラス、金属、金属酸化物であることが好ましい。粒径としてはその平均粒径で表して $100 \mu\text{m}$ 以下、さらに形状は球形あるいは楕円形のようなもので、表面が平滑面

である方が均一な被覆膜が得易いので好ましい。

#### 【0013】

本発明においては、上記有機高分子化合物、シリコン樹脂、ガラス、金属、金属酸化物などの粉体の表面に被覆する方法としては、種々の手段があり、例えば、前記粉体を脱水したアルコール中に分散させ、充分攪拌しながら表面に形成しようとする被覆膜の金属酸化物に対応する金属のアルコキシドの溶液を加え、この均一混合物に徐々にアルコールと水の混合液を添加して加水分解して、被処理粉体表面で金属酸化物のゾルの層を形成させ、それをゲル化することにより製膜する手段が好ましく用いられる。単層被覆の場合は、被処理粉体表面に被覆されたアルコキシドゲルを乾燥することにより被覆粉体を得られる。その乾燥には真空乾燥の手段を用いることが好ましい。

また、複数層からなる被覆膜を有する被覆粉体を製造するには、金属アルコキシドを用いて得たゲル被覆された粉体を脱水したアルコール中に分散させ、充分攪拌しながら表面処理する金属のアルコキシドを加え、この均一混合物に徐々にアルコールと水の混合液を添加することにより加水分解するという上記の操作を繰り返し、必要な層数の金属酸化物ゲル層を被覆して乾燥することにより被覆粉体を得られる。

#### 【0014】

金属鉄粉体、金属ニッケル粉体、金属アルミニウム粉体、ポリスチレン製ビーズ、ポリメタアクリルエステル製ビーズ、でんぷん製ビーズやアセチルセルローズ製ビーズ等のような粉体は、強酸の水溶液中ではその濃度が希薄であっても表面が変質し、例えば失透する等の最終製品の品質に影響を受ける場合がある。このため、そのような物質を核とする粉体として使用する場合には、その表面に皮膜を被覆するために、前記硫酸チタン、塩化チタン、硫酸アルミニウム等のような金属塩を被覆用原料として粉末の表面を被覆することは好ましくない。

しかしながら、核になる粉体が表面が侵されるようなものであっても、先に耐薬品性の被覆膜を粉体の表面に形成しておいてやれば、その上には前記硫酸チタン、塩化チタン、硫酸アルミニウム等のような腐食性金属塩を原料として核物質の表面を被覆することが可能になり、表面被覆のための手段の範囲を拡大するこ

とができる。

【0015】

本発明において核物質の表面に金属酸化物皮膜を析出させる一つの方法は、特開平6-228604号公報や特開平7-90310号公報に記載されている方法である。この方法によって粉体のまわりに金属水酸化物皮膜あるいは金属酸化物皮膜を析出させる場合には粉体の表面が変質する懸念なく表面に被覆膜を形成させることができる。この方法はゾルーゲル法と呼ばれ、微細で均一な組成の酸化物が形成されるが、この方法を粉体に適用することにより、均一で厚さの厚いかつ緻密な膜が得られる。金属アルコキシドとしては、亜鉛、アルミニウム、カドミウム、チタン、ジルコニウム、タンタル、ケイ素等必要な金属酸化物に対応する金属のアルコキシドが選択される。

【0016】

本発明において核物質の表面に金属酸化物皮膜を析出させる別の方法としては、核となる粉体粒子の表面に金属水酸化物皮膜あるいは金属酸化物皮膜を析出させる方法であり、例えば硫酸チタン、硫酸アルミニウム等のような金属塩を原料とし、これら金属塩の水溶液中に核物質を浸漬し、苛性アルカリ、アンモニアまたは尿素等の水溶液を用いて系を中和し、生成する金属水酸化物あるいは金属酸化物を核となる粉体粒子のまわりに析出させることにより行うことができる。この方法の場合、核となる粉体粒子の表面が、中和や加熱の方法によってその表面が変質する場合があるので注意を要する。

しかし、この方法により金属塩を原料として粒子の表面を被覆することが可能になるので、金属水酸化物皮膜あるいは金属酸化物皮膜を析出させる方法が簡単であり、またコストがかなり低いものとなり、製造手段も豊富になる。

【0017】

前記金属塩としては、金属の酸性塩が挙げられる。

本発明において、金属塩として使用される金属は、鉄、ニッケル、クロム、チタン、亜鉛、アルミニウム、カドミウム、ジルコニウム、ケイ素等の他カルシウム、マグネシウム、バリウム等が挙げられる。また、これら金属の塩としては、硫酸、硝酸、塩酸、修酸、炭酸やカルボン酸の塩が挙げられる。さらにまた、前

記金属のキレート錯体も含まれる。本発明において使用される金属塩の種類は、その粉体の表面に付与しようとする性質や製造に際して適用する手段に応じてそれに適するものが選択される。

#### 【0018】

この他、粒体の表面に被覆膜を形成するには、従来の塗着法、沈着法、スパッタリング、真空蒸着法、電着法や陽極酸化法等多くの手段を使用することができる。特に本発明の前記方法によって被覆膜を付加した粒体を固結する方法としては、接着剤を粒体表面に塗着して成形し、加圧、熱処理して固結することができる。

被覆膜を付加した粒体を製品に成形するために使用する接着剤としては、ビニル系、ゴム系、縮合樹脂系などの有機高分子接着剤、ガラス系、セラミックス系などの無機高分子接着剤を使用することができる。また有機高分子接着剤は水あるいは有機溶剤の溶液として使用する溶液型有機高分子接着剤の他、エポキシ接着剤やフェノール・ホルムアルデヒド系接着剤のような縮合型有機高分子接着剤として使用することができる。またガラス系、セラミックス系などの無機高分子接着剤は接着剤を粒体とし、本発明の粒体と均一に混合して、HIPなどの熱処理を施し焼結物として成型することができる。

#### 【0019】

本発明において、前記本発明の多層膜被覆粉体の核になる粉体は、無機性物質からなる粉体の他、有機性物質からなる粉体も使用できる。前記本発明の無機性物質からなる粉体を構成する無機性物質としては鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム等の金属、鉄・ニッケルや鉄・コバルト合金等の金属合金、鉄・ニッケル合金窒化物や鉄・ニッケル・コバルト合金窒化物、また金属酸化物としては例えば鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム、ケイ素等の他カルシウム、マグネシウム、バリウム等の酸化物あるいはこれらの複合酸化物、粘土類、ガラス類等が挙げられる。

特に、粉体を構成する物質として、鉄、ニッケルなどの金属、鉄・ニッケルや鉄・コバルト合金等の金属合金として、磁性体を用い、或いは金属酸化物として酸化鉄や酸化クロムなどの磁性体を用いことが好ましい。

## 【0020】

また、前記物質としてバリウムフェライトや $Mn-Zn$ フェライト、 $Ni-Zn$ フェライト、 $Cu-Zn$ フェライト、パーマロイ、センダスト、パーメンジュール、アルバーム、 $Sm-Co$ 鉄系合金磁性体およびその窒化物、 $Nd-B$ 系合金磁性体などの種々の電氣的性質を有するものを用いる場合には、それらから得た固結物としてその物質に基づく特性を持ったものが得られる。

前記物質としてガラスやセラミックスを用いた場合には、その粉体の特性を有効に生かした固結物が得られる。

## 【0021】

本発明においては、また前記本発明の有機性物質からなる粉体を使用できる。本発明の有機性物質からなる粉体を構成する有機性物質としては、天然および合成の高分子化合物が挙げられる。合成の高分子化合物としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリルエステル、ポリメタアクリルエステル、これらを構成するモノマーと他のモノマーとの共重合物が挙げられる。また、天然高分子化合物としては、でんぶん、アガロース、セルロース、ゼラチンなどが挙げられる。その他、アセチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の半合成の高分子化合物も使用できる。前記有機高分子化合物の粉体は不均一な形状の粉体でも良いが、懸濁重合法やシード重合法を用いて形成される、あるいは溶液分散法等で形成される球形の粉体であることが好ましい。

## 【0022】

## 【発明の実施の形態】

本発明の前記方法により、核となる粉体粒子の表面に金属水酸化物皮膜、金属酸化物皮膜、高誘電体皮膜、接着剤皮膜などを所定の膜厚に付着させることによって粉体に所定の特性を賦与し、単層被覆膜を有する粉体あるいは複合被覆膜を有する粉体を粒子の上に存在する被覆膜自体により固着して一体に成型し、あるいは前記単層被覆膜を有する粉体あるいは複合被覆膜を有する粉体を等間隔にかつ一定方向に配列し、その状態を保って、以下に述べる操作を施し、樹脂など前記接着剤を使用して固結成型物とするか、あるいはHIPなどの加圧熱処理を施し焼結物として成型することにより、被覆膜を有する粉体に新たな効果を賦与す

ることができる。

特に、多成分系の固結成型物であり、被覆膜が特徴ある特性を有し、かつ被覆膜の品質を一定のものに制御することができ、被覆膜を有する粉体を等間隔にかつ一定方向に配列し、その状態を保って固結成型物とすることができることで、本発明は優れた効果が得られる。

【0023】

以下に具体的な実施の形態を列記して本発明をさらに説明する。

(1) 被覆膜の厚さを制御して、かつ粒子を等間隔に配列することによって高付加価値製品を得る例。

粉体の粒径が $0.3\mu\text{m}$ の $\text{Mn-Zn}$ フェライトを核となる粉体とし、その表面に $0.01\mu\text{m}$ の膜厚みのシリカ層を被覆膜として設け、このシリカ被覆膜を絶縁膜とし、このシリカ被覆膜を有する $\text{Mn-Zn}$ フェライト粉体を例えば成型型に充填することによって、一定方向に配列し、その状態を保って、エポキシ接着剤により固結して、高周波での渦電流損失の極めて少ない記録・再生用磁気ヘッドを製造することができる。

【0024】

(2) 導体(核)粒子と導体被覆膜の間に、高誘電体性介在膜を厚さが厳密に一定にされた膜として本発明の複合粒子を形成し、該複合粒子を外側導体被覆膜を相互に導通状態にして電位を一定できるようにして絶縁体被覆剤で成型し、固結して、大容量のコンデンサー(BLコンデンサー)を製造することができる。

(3) 硫化カドミウム( $\text{CdS}$ )などの半導体、金や銀などの導電体の粉体粒子の表面にホウ珪酸ガラスを被覆して被覆膜を形成し、この被覆粒体を焼結・固結して光学異方性のあるガラスを製造することができる。

(4) 粒子に被覆する膜が、有機高分子からなる膜であっても本発明の技術をもちいて、高付加価値の固結成型製品を製造することは可能である。

【0025】

【実施例】

本発明をさらに具体的に理解できるように、前記粒子コンデンサーを固結・成型して大容量のコンデンサーを製造する方法などを実施例として説明する。ただ

し、本発明は以下の実施例によって制限されるものではない。

【0026】

実施例1 (BLコンデンサー)

平均粒径が $5\mu\text{m}$ のチタン酸バリウム粒子 $100\text{g}$ に対し、あらかじめ用意したエタノール $2000\text{g}$ と亜鉛エトキシド $80\text{g}$ の混合溶液中に分散させた後、あらかじめ用意したエタノール $400\text{g}$ と脱イオン水 $80\text{g}$ を1時間かけて滴下し、酸化亜鉛を析出させて酸化亜鉛被覆膜を形成させた。得られた酸化亜鉛膜の膜厚は $0.2\mu\text{m}$ であった。酸化亜鉛被覆膜を形成させたチタン酸バリウム粉体を液から分離し、乾燥させた。

この粉体をHIP法により空气中で $1200^{\circ}\text{C}$ で3時間焼結させて焼結体を得た。

この焼結体の蓄電容量を測定したところ、 $E_{1\text{kHz}}$ は $11,000$ であった。

【0027】

比較例1 (BLコンデンサー)

実施例と同様のチタン酸バリウム粒子(平均粒径が $5\mu\text{m}$ ) $100\text{g}$ をそのままHIP法により空气中で $1200^{\circ}\text{C}$ で3時間焼結させて焼結体を得た。

この焼結体の蓄電容量を測定したところ、 $E_{1\text{kHz}}$ は $1,800$ であった。

この比較例1に対して、実施例1のようにチタン酸バリウム粒子を電気抵抗の高い酸化物膜を形成しておくことにより、粒子の粒界を隔離して焼結すると、比誘電率を高めることができる。

【0028】

実施例2 (高誘電率コンデンサー)

・第1層チタン酸バリウム層

あらかじめ用意したエタノール $2000\text{g}$ とバリウムイソプロポキシド $86\text{g}$ 及びチタンエトキシド $70\text{g}$ の混合溶液に、平均粒径が $5\mu\text{m}$ の粒状金属銀粉体 $100\text{g}$ を投入し、この溶液を $55^{\circ}\text{C}$ で保持しながら脱イオン水 $140\text{g}$ とエタノール $400\text{g}$ の混合溶液を1時間かけて滴下し、滴下後6時間反応させた。

反応後、窒素ガス雰囲気中で $650^{\circ}\text{C}$ で3時間熱処理し、チタン酸バリウムコート銀粉体 $B_1$ を得た。

【0029】

・第2層銀層

前記で得られたチタン酸バリウムコート銀粉体 $B_1$  100 gに対し、あらかじめ用意した銀液1200 ml中に分散し、攪拌しながらあらかじめ用意した還元液1200 mlを投入し、1時間金属銀を還元析出させ、銀被覆チタン酸バリウムコート銀粉体 $B_2$ を得た。

なお、前記で使用した銀液は、硝酸銀3.5 gを脱イオン水60 gに溶解した後、アンモニア水(29%)を4 g加え、これに水60 gに対し水酸化ナトリウムを溶解した水溶液を添加後、再度アンモニア水(29%)を5 g加え十分に攪拌した液である。

また、還元液は、水1リットルにブドウ糖と酒石酸を溶解し、この溶液を煮沸し、冷却してからエタノール79.3 gを添加した溶液である。

【0030】

・第3層チタン酸バリウム層

前記で得られた銀被覆チタン酸バリウムコート銀粉体 $B_2$  100 gを、あらかじめ用意したエタノール2000 gとバリウムイソプロポキシド86 g及びチタンエトキシド70 gの混合溶液に投入し、この溶液を55℃で保持しながら、脱イオン水140 gとエタノール400 gの混合溶液を1時間かけて滴下し、滴下後6時間反応させた。

反応後、窒素ガス雰囲気中で650℃で3時間熱処理し、銀チタン酸バリウムコート銀コート粉体 $B_3$ を得た。

・第4層銀層

前記で得られた銀被覆チタン酸バリウムコート銀粉体 $B_3$  100 gを、あらかじめ用意した銀液1200 ml中に分散し、攪拌しながらあらかじめ用意した還元液1200 mlを投入し、1時間金属銀を還元析出させ、銀被覆チタン酸バリウムコート銀粉体 $B_4$ を得た。

【0031】

・第5層チタン酸バリウム層

前記で得られた銀被覆チタン酸バリウムコート銀粉体 $B_4$  100 gを、あらか



じめ用意したエタノール2000gとバリウムイソプロポキシド86g及びチタンエトキシド70gの混合溶液に投入し、この溶液を55℃で保持しながら、脱イオン水140gとエタノール400gの混合溶液を1時間かけて滴下し、滴下後6時間反応させた。

反応後、窒素ガス雰囲気中で650℃で3時間熱処理し、銀チタン酸バリウムコート銀コート粉体B<sub>5</sub>を得た。

【0032】

(特性試験)

前記した各被覆膜形成段階における粉体の別による特性の違いについてそれらの性質を試験した。

チタン酸バリウムコート銀粉体B<sub>1</sub>、銀被覆チタン酸バリウムコート銀粉体B<sub>3</sub>及び銀被覆チタン酸バリウムコート銀粉体B<sub>5</sub>のそれぞれの粉体をHIP法を用い、空气中で1200℃で3時間焼結させて焼結体を得た。

得られた夫々の焼結体の蓄電容量E<sub>1kHz</sub>は、第1表に示すとおりである。

第1表のように粉体粒子として導電体である銀を用い、誘電体としてチタン酸バリウムを用いた場合には、蓄電容量は銀の膜数が多いほど大きくなった。

【0033】

【表1】

第1表 膜被覆粉体焼結の膜数と比誘電率との関係

被覆膜の種類	被覆膜の層構成	蓄電容量 E <sub>1kHz</sub>
B <sub>1</sub>	銀粉にチタン酸バリウム膜1層	1.100
B <sub>3</sub>	銀粉にチタン酸バリウム膜2層、銀膜1層	5.600
B <sub>5</sub>	銀粉にチタン酸バリウム膜3層、銀膜2層	17.100

## 【0034】

## 実施例3（高韌性材料）

金属チタン粉体（平均粒径 $3\mu\text{m}$ ） $100\text{g}$ をイソプロパノールに分散し、アルミニウムイソプロポキシド $50\text{g}$ を添加した後、アンモニア水 $20\text{g}$ と水 $30\text{g}$ の混合溶液をさらに添加し5時間反応させた。反応後、十分な量のエタノールで洗浄後、固液分離した後、真空乾燥機で8時間 $90^\circ\text{C}$ で乾燥しアルミナ被覆チタン粉体3Aを得た。

得られたアルミナ被覆チタン粉体3Aに同様の組成の液で再度被覆、乾燥し、さらに乾燥粉体を回転式チューブ炉中で窒素ガス雰囲気中で、 $650^\circ\text{C}$ 、2時間熱処理してアルミナ被覆チタン粉体3Bを得た。得られた粉体の平均粒径は $5\mu\text{m}$ であった。

## 【0035】

ジルコニア粉体（平均粒径 $3\mu\text{m}$ ） $100\text{g}$ をイソプロパノールに分散し、アルミニウムイソプロポキシド $55\text{g}$ を添加した後、アンモニア水 $20\text{g}$ と水 $35\text{g}$ の混合溶液をさらに添加し5時間反応させた。反応後、十分な量のエタノールで洗浄後、固液分離した後、真空乾燥機で8時間 $90^\circ\text{C}$ で乾燥しアルミナ被覆ジルコニア粉体3Cを得た。

得られたアルミナ被覆ジルコニア粉体3Cに同様の組成の液で再度被覆、乾燥し、さらに乾燥粉体を回転式チューブ炉中で窒素ガス雰囲気中で、 $650^\circ\text{C}$ 、2時間熱処理してアルミナ被覆ジルコニア粉体3Dを得た。得られた粉体の平均粒径は $5\mu\text{m}$ であった。

得られた粉体3B、粉体3Dとアルミナ粉体（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）の3種の粉体をブレンダーで混合し均一化した。均一化した粉体をHIP法で $1350^\circ\text{C}$ 、8時間焼結して焼結体を得た。得られた焼結体の破壊靱性値は $9.9\text{ (MN}\cdot\text{m}^{-3/2})$ であった。

## 【0036】

## 比較例2

上記実施例3で用いたアルミナ粉体（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）をHIP法で $1350^\circ\text{C}$ 、8時間焼結して焼結体を得た。得られた焼結体の破壊靱性値は $4.4\text{ (MN}$

・  $m^{-3/2}$ ) であり、前記混合粉を焼結した場合に比べ半分に減少した。

以上のように、多成分が均一に配置された焼結体とすることにより、破壊靱性強度を上げることができる。

【0037】

【発明の効果】

本発明により、粒子の表面に一定の厚みの機能性の被覆層を付着させることによって粉体に所定の特性を賦与し、単層被覆膜を有する粉体あるいは複合被覆膜を有する粉体として粒子の間に介在する皮膜により接着して成型し、あるいは前記単層被覆膜を有する粉体あるいは複合被覆膜を有する粉体を等間隔にかつ一定方向に配列し、その状態を保って固結・成型することによって、所定の機能を有する高付加価値の製品を安定的に製造することが可能になる。

特に、粉体として磁性体のものを用いた場合には、磁気ヘッド、コア等が得られ、容量の大きなかつ特性の優れたコンデンサーが得られ、また粉体としてガラスからなるものを用いるときには、被覆膜に特定の屈折率を有し、特定の膜厚を有する材料を用いることにより特定の角度に偏光を与える偏光フィルターなどを得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ある特性を有する粉体を相互に固着して成型体を形成する際に、粉体粒子相互の配列を所望の配列を持つようにできる、あるいは目的とする特性が出る所定の間隔を与える位置に配列することができる被覆粉体の固結物を得る。

【解決手段】 粉体の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの被覆膜を有する粉体、あるいは1層当たり均一な $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚みを有する、少なくとも相隣なる被覆は異なる種類の被覆膜を複数層有する粉体を、被覆膜で相互に固着することにより、あるいは接着剤により相互に固着することにより、前記被覆膜を有する粉体を相互に固結せしめてなることを特徴とする被覆粉体固結物。また、その被覆粉体固結物の製造方法。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000227250  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目3番2号  
【氏名又は名称】 日鉄鉱業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 594166535  
【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区茂庭台4丁目3番5の1403  
【氏名又は名称】 中塚 勝人

【代理人】

申請人  
【識別番号】 100073874  
【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル  
28階 栄光特許事務所  
【氏名又は名称】 萩野 平

【選任した代理人】

【識別番号】 100081075  
【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル  
28階 栄光特許事務所  
【氏名又は名称】 佐々木 清隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100066429  
【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル  
28階 栄光特許事務所  
【氏名又は名称】 深沢 敏男

【選任した代理人】

【識別番号】 100093573  
【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル  
28階 栄光特許事務所  
【氏名又は名称】 添田 全一

特平 8-228713

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000227250]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内2丁目3番2号
氏 名	日鉄鉱業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [594166535]

1. 変更年月日 1994年10月 7日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 宮城県仙台市太白区茂庭台4丁目3番5の1403  
氏 名 中塚 勝人

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**